# PATENT APPLICATION

INTIE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78641

Masaharu AKIBA, et al.

Appln. No.: 10/724,353

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 8087

Examiner: Unknown

Filed: December 01, 2003

For:

OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEDIUM, NOVEL OXONOL COMPOUND

-AND METHOD OF RECORDING INFORMATION

## SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

washington office 23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures:

JAPAN 2002-348143

JAPAN 2003-386222

Date: April 29, 2004

Masaharu AKIBA, et al. 10/724,353
Opitcal Information-Recording.
Medium,.....
Filing Date: December 1, 2003
Mark Boland 202-663-7949
2 of 2

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年11月17日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-386222

[ST. 10/C]:

[JP2003-386222]

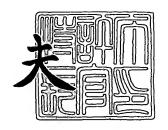
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年12月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願
【整理番号】 P046476
【提出日】 平成15年11月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】 イクタイト 本奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 森嶌 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 【氏名】 秋葉 雅温

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 【氏名】 稲垣 由夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式 会社内

【氏名】 柴田 路宏

【発明者】

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子 【電話番号】 03-5561-3990 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-348143

【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0003489

## 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

分子内に2個以上のクロモフォアを有し、それらのクロモフォアが共役結合を介さずに結合してなる色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

## 【請求項2】

請求項1の色素が下記一般式(1)で表される構造であることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

## 一般式(1)

【化1】

$$Dye^{11}-L^{\frac{11}{n}}Dye^{2k}-L^{\frac{2k}{n}}Dye^{12}$$
 Q<sub>y</sub>

[式中、 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ は各々独立に、クロモフォアを有する色素残基を表し、 $L^{11}$ 、 $L^{2k}$ は各々独立に、それらが結合したクロモフォア間で $\pi$  共役系を形成しない 2 価の連結基を表し、n は 0 以上 1 0 以下の整数を表し、k は 0 以上かつ n 以下のすべての整数を表し、Qは電荷を中和するイオンを表し、p は電荷の中和に必要な数を表す。]

#### 【請求項3】

下記一般式(6)で表される構造を有する色素を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の光情報記録媒体。

## 一般式(6)

## 【化2】

式中、 $Za^{21}$ 、 $Za^{22}$ 、 $Za^{23}$ 、 $Za^{24}$ は、各々独立に、酸性核を形成する原子群であり、 $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{23}$ 、 $Ma^{24}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、各々独立に、置換または無置換のメチン基である。 $L^{11}$ は、2つの結合とともに $\pi$  共役系を形成しない2価の連結基である。 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ は、各々独立に、0から3までの整数を表す。Qは、電荷を中和する一価の陽イオンを表す。あるいは、2Qで、2価の陽イオンを表す。 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ が2または3であるとき、複数存在する $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、同じでも異なっていても良い。

## 【請求項4】

下記一般式(2)で表されるオキソノール化合物。

一般式(2)

## 【化3】

 $((m+2)/x) Z^{x+}$ 

[式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換のアルキル基 出証特  $2\ 0\ 0\ 3\ -\ 3\ 1\ 0\ 5\ 5\ 1\ 0$  、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロ環基のいずれかを表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^3$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、シアノ基、置換または無置換のアシル基、置換または無置換のカルバモイル基、アミノ基、置換または無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換または無置換のアルキルスルホニル基、置換または無置換のアルキルスルフィニル基、置換または無置換のアリールスホニル基、置換または無置換のアルキルスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基まよび置換または無置換のアルキールスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】光情報記録媒体および新規オキソノール化合物

#### 【技術分野】

## [0001]

本発明は、高エネルギー密度のレーザ光を用いて情報の書き込み(記録)や読み取り(再生)が可能なヒートモード型の情報記録媒体及び情報記録方法に関するものである。特に本発明は、可視レーザ光を用いて情報を記録するのに適した追記型のデジタル・バーサタイル・ディスク(DVD-R)のようなヒートモード型の情報記録媒体に関するものである。

## 【背景技術】

## [0002]

従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な情報記録媒体(光ディスク)が知られている。該情報記録媒体は、追記型CD(所謂CD-R)とも称され、従来のCDの作製に比べて少量のCDを手頃な価格でしかも迅速に提供できる利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。CD-R型の情報記録媒体の代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。

そして光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光(通常780nm付近の波長のレーザ光)を照射して記録層を局所的に発熱変形させることにより行われる。一方情報の読み取り(再生)は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射して、記録層が発熱変形された部位(記録部分)と変形されない部位(未記録部分)との反射率の違いを検出することにより行われている。

## [0003]

近年、記録密度のより高い情報記録媒体が求められている。記録密度を高めるには、照射されるレーザの光径を小さく絞ることが有効であり、また波長が短いレーザ光ほど小さく絞ることができるため、高密度化に有利であることが理論的に知られている。従って、従来から用いられている 780 nmより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うための光ディスクの開発が進められており、例えば、追記型デジタル・ビデオ・ディスク(所謂DVD-R)と称される光ディスクが提案されている。この光ディスクは、トラックピッチがCD-Rの1.  $6\mu$ mより狭い0.  $8\mu$ mのプレグルーブが形成された直径120mmあるいは直径が80mmの透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に更に反射層および保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと略同じ寸法の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造となるように製造されている。そしてDVD-Rは、可視レーザ光(通常600nm~700nmの範囲の波長のレーザ光)を照射することにより、記録及び再生が行われ、CD-R型の光ディスクより高密度の記録が可能であるとされる。

## [0004]

DVD-R型の情報記録媒体は、従来のCD-R型に比べて数倍の情報量を記録することができるため、高い記録感度を有していることは勿論のこと、特に大量の情報を速やかに処理する必要から高速記録に対してもエラーの発生率が少ないことが望まれる。また色素からなる記録層は、一般に熱、あるいは光に対する経時的な安定性が低いため、長期間にわたって熱、あるいは光に対しても安定した性能を維持できる記録層の開発が望まれる

#### [0005]

特開平10-226170号公報[特許文献1]には、シアニン色素からなる記録層が基板上に設けられたDVD-R型の情報記録媒体が開示されている。この色素化合物を用いることにより、記録感度が高く、かつ高い反射率の情報記録媒体が得られるとされている。また、特開2001-287456号公報[特許文献2]には、シアニン色素化合物からなる記録層が基板上に設けられた情報記録媒体が開示されており、この色素化合物を用いることにより、優れた記録特性を有し、長期にわたりその記録特性を安定に維持できるとされる。一方、特開

昭63-209995号公報[特許文献3]には、オキソノール色素からなる記録層が基板上に設けられたCD-R型の情報記録媒体が開示されている。この色素化合物を用いることにより、長期間にわたり安定した記録再生特性を維持し得るとされている。そしてここには、分子内に塩の形でアンモニウムが導入されたオキソノール色素化合物が記載されている。また、特開2000-52658号公報[特許文献4]には、高い耐光性と耐久性を示し、良好な記録特性の光情報記録媒体を提供するオキソノール色素化合物が記載されている。

【特許文献 1】特開平10-226170号公報

【特許文献 2】特開2001-287456号公報

【特許文献 3】特開昭63-209995号公報

【特許文献 4 】特開2000-52658号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明の発明者は上記公報に記載されている種々のシアニン色素化合物及びオキソノー ル色素化合物をDVD-R型光情報記録媒体に用い、その性能について検討を行った。その結 果、該色素化合物を記録層に含むDVD-R型光情報記録媒体は、等倍速および2倍速程度の 低速記録においては極めて優れた記録特性を示すのに対し、4倍速以上の高速記録時には 比較的優れた記録特性を示すものの、変調度および反射率において実用上充分な性能を有 するには至っていないことが明らかとなった。1~2倍速程度の低速記録での良好な記録 特性を維持しつつ、同時に4倍速以上の高速記録においても良好な記録性能、特に充分な 反射率と変調度を満たす光情報記録媒体を得るためには、用いる色素の光学特性において 複素屈折率(n+ik)の実部nが低速記録用色素のそれに比べて大きく、虚部kは低速 記録用色素のそれと同程度もしくは小さい値を示す色素を用いれば良い。ところが、低速 記録時の良好な記録特性を維持しつつ、複素屈折率の実部nが大きく、虚部kが同程度も しくは小さい値を示す色素を得ることは非常に困難であった。 本発明の目的は、1~2 倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、4倍速以上の高速記録においても 高い反射率と高い変調度を実現する、複素屈折率の実部nが大きく、虚部kが同程度もし くは小さな色素を提供することである。また、1-8倍速記録といった広い記録速度にお いて十分低いジッターを達成する色素を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

#### [0007]

本発明の発明者による鋭意検討の結果、このような所望の光学特性を示す色素は下記の手段により得られることを見出した。

## [0008]

(1) 分子内に2個以上のクロモフォアを有し、それらのクロモフォアを共役結合を介さずに結合してなる色素を(好ましくは該記録層に)含有することを特徴とする光情報記録 媒体。該光情報記録媒体はレーザー光の照射により情報を記録することができる記録層を 基板上に有するヒートモード型の光情報記録媒体が好ましい。

#### $[0\ 0\ 0\ 9\ ]$

(2) トラックピッチ  $0.6 \sim 0.9 \, \mu \, \text{m}$  のプレグルーブが形成された、直径が  $120 \pm 3 \, \text{mm}$  もしくは直径が  $80 \pm 3 \, \text{mm}$ で、厚みが  $0.6 \pm 0.1 \, \text{mm}$  の透明な円盤状基盤の該プレグルーブが設けられた側の表面に色素を含む記録層が設けられてなる二枚の積層体を、それぞれの記録層が内側となるように接合して厚さが  $1.2 \pm 0.2 \, \text{mm}$  となる (1) 記載のヒートモード型の情報記録媒体、またはトラックピッチ  $0.6 \sim 0.9 \, \mu \, \text{m}$  のプレグルーブから形成された、直径が  $120 \pm 3 \, \text{mm}$  或以は直径が  $80 \pm 3 \, \text{mm}$  で、厚みが  $0.6 \pm 0.1 \, \text{mm}$  の透明な円盤状基盤の該プレグルーブが設けられた側の表面に色素を含む記録層が設けられてなる積層体と円盤状保護板とを、記録層が内側となるように接合した厚さが  $1.2 \pm 0.2 \, \text{mm}$  となる (1) 記載のヒートモード型の情報記録媒体。

## [0010]

(3) (1) に記載の色素が下記一般式(1) で表される構造であることを特徴とする(

1) または(2) 記載の光情報記録媒体。

【0011】 【化1】

$$Dye^{11} L^{\frac{11}{n}} Dye^{2k} L^{\frac{2k}{n}} Dye^{12} Q_y$$

[0012]

[式中、 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$  は各々独立に、クロモフォアを有する色素残基を表し、 $L^{11}$  、 $L^{2k}$  は各々独立に、それらが結合したクロモフォア間で $\pi$  共役系を形成しない 2 価の連結基を表し、n は 0 以上 1 0 以下の整数を表し、k は 0 以上かつ n 以下のすべての整数を表し、Qは電荷を中和するイオンを表し、p は電荷の中和に必要な数を表す。

## [0013]

(4)上記一般式(1)の $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアがシアニン色素、メロシアニン色素およびオキソノール色素のうちの少なくとも1つであることを特徴とする(3)記載の光情報記録媒体。

## [0014]

(5) 上記一般式 (1)  $のDye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアがすべてオキソノール色素であることを特徴とする (3) または (4) 記載の光情報記録媒体。

## [0015]

(6) 下記一般式 (6) で表される構造の色素を含有することを特徴とする (1)  $\sim$  (5) のいずれかに記載の光情報記録媒体。

#### 一般式(6)

[0016]

[12]

 $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$ 

式中、 $Za^{21}$ 、 $Za^{22}$ 、 $Za^{23}$ 、 $Za^{24}$ は、各々独立に、酸性核を形成する原子群であり、 $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{23}$ 、 $Ma^{24}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、各々独立に、置換または無置換のメチン基である。 $L^{11}$ は、2つの結合とともに $\pi$  共役系を形成しない 2 価の連結基である。 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ は、各々独立に、0から 3 までの整数を表す。 Qは、電荷を中和する一価の陽イオンを表す。あるいは、2 Qで、2 価の陽イオンを表す。 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ が 2 または 3 であるとき、複数存在する $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、同じでも異なっていても良い。

(7) 下記一般式(2) で表されるオキソノール化合物。

## 一般式(2)

[0018]

 $((m+2)/x) Z^{x+}$ 

## [0019]

[式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロ環基のいずれかを表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^3$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアルカルボニル基、シアノ基、置換または無置換のアシル基、置換または無置換のアルバモイル基、アミノ基、置換または無置換のアシル基、こトロ基、置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換または無置換のアルキルスルホニルをミノ基、置換または無置換のアルキルスルカイニル基、置換または無置換のアリールスルカイニル基、置換または無置換のアルキルスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基、置換または無置換のアルキルスルフィニル基、置換または無置換のアリールスルフィニル基。

## [0020]

- (8) 該色素が (7) に記載の一般式 (2) で表されるオキソノール化合物であることを特徴とする (1)  $\sim$  (6) のいずれかに記載の光情報記録媒体。
- (9) 上記の (1)  $\sim$  (6) 、 (8) のいずれかに記載の光情報記録媒体に、600 $\sim$ 700 nmの波長のレーザー光を照射して情報を記録することを特徴とする情報記録方法。

## 【発明の効果】

#### $[0\ 0\ 2\ 1]$

低速記録用比較色素に比べて、複素屈折率の実部nが大きく、虚部kは同程度もしくは小さな色素を提供することができる。低速~高速に至るまで記録特性に優れた光情報記録 媒体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### [0022]

以下に本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の(可能な最多数までの)置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

## [0023]

一般式(1)において、 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ はそれぞれ独立に、クロモフォアを有する色素残基を表す。 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアはいかなるものでも構わないが、例えば、シアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、オキソノール色素、アゾ色素、アザメチン色素、スクアリウム色素、金属キレート錯体色素が挙げられる。 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアとして好ましくは、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール

色素、フタロシアニン色素、または金属キレート色素が挙げられる。 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2}$  \*で表される色素残基を形成するクロモフォアとして更に好ましくは、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素のいずれかであり、シアニン色素またはオキソノール色素が最も好ましい。 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアはそれぞれ異なっても同一でも良いが、同一であることが好ましい。

#### [0024]

 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアがシアニン色素の場合、下記一般式(3)で表されるシアニン色素が好ましい。

一般式(3)

[0025]

【化4】

$$Za^{1}$$

$$Ra^{1} N + Ma^{1} Ma^{2} C (Ma^{3} - Ma^{4}) Ma^{5} - C (Ma^{6} - Ma^{7}) N - Ra^{2}$$

$$Q_{y}$$

[0026]

式中、Za<sup>1</sup>及びZa<sup>2</sup>は各々5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。

Ra¹及びRa²は各々、水素原子、置換または無置換のアルキル基(好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、21ースルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、置換または無置換のアルケニル基(好ましくは炭素数  $2 \sim 20$ 、例えば、ビニル、アリル)、置換または無置換のアリール基(好ましくは炭素数  $6 \sim 20$ 、例えば、フェニル、2-クロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、置換または無置換のヘテロ環基(好ましくは炭素数  $1 \sim 20$ 、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)のいずれかを表し、好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のスルホアルキル基のいずれかを表し、より好ましくは置換または無置換のアルキル基または置換のスルホアルキル基のいずれかを表す。

 $Ma^1 \sim Ma^7$  は各々独立にメチン基を表わし、置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは例えば炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基(例えば、メチル、エチル、i - プロピル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、炭素数  $1 \sim 20$  のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、炭素数  $6 \sim 26$  のアリール基(例えば、2-ピリジル、3-ピリジル)、炭素数  $1 \sim 20$  のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ)、炭素数  $1 \sim 20$  のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、炭素数  $1 \sim 20$  のアシルアミノ基(例えばアセチルカルバモイル)、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団と環を形成することもできる。

 $Ma^1 \sim Ma^7$ は、各々独立に好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基のいずれかである。

 $na^1$ 及び $na^2$ は各々独立に0または1であり、好ましくは0である。 $ka^1$ は0から3までの整数を表わす。好ましくは0から2までの整数であり、より好ましくは1又は2であ

る。 $ka^1$ が2以上の時、 $Ma^3$ 、 $Ma^4$ は同じでも異なってもよい。Qは電荷を中和するイオンを表し、yは電荷の中和に必要な数を表す。

## [0027]

なお、一般式(3)において、 $Za^1$ 、  $Za^2$ 、 $Ra^1$ 、 $Ra^2$ 、 $Ma^1$ ~ $Ma^7$ を構成するいずれかの水素原子を抜く形で、一般式(1)の色素残基として連結基 $L^{11}$ 、 $L^{2k}$ と結合させることができる。

## [0028]

 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアがメロシアニン色素の場合、下記一般式 (4) で表されるメロシアニン色素が好ましい。

一般式(4)

[0029]

【化5】

$$Ra^{3}$$
  $N$   $(Ma^{8}$   $Ma^{9}$   $G$   $(Ma^{10}$   $Ma^{11}$   $Ma^{11}$   $Q_{y}$   $Q_{y}$ 

## [0030]

式中、 $Za^3$ は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。 $Za^4$ は酸性核を形成する原子群を表わす。 $Ra^3$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基(以上好ましい例は $Ra^1$ 、 $Ra^2$ に同じ)のいずれかを表わす。 $Ra^3$  と $Ra^3$  に同じ)のいずれかを表わす。 $Ra^3$  に同じ)のなる。 $Ra^3$  は0または1である。 $Ra^3$  は0から3までの整数を表し、好ましくは0から2の整数を表す。 $Ra^3$  に同じの中和に必要な数を表す。

 $ka^2$ が2以上の時、 $Ma^{10}$ 、 $Ma^{11}$ は同じでも異なってもよい。なお、一般式(4)にて、 $Za^3$ 、 $Za^4$ 、 $Ra^3$ 、 $Ma^8$   $\sim Ma^{11}$  を構成するいずれかの水素原子を抜く形で、一般式(1)の色素残基として連結基 $L^{11}$ 、 $L^{2k}$ と結合させることができる。

## [0031]

 $Dye^{11}$ 、 $Dye^{12}$ 、 $Dye^{2k}$ で表される色素残基を形成するクロモフォアがオキソノール色素の場合、下記一般式 (5) で表されるオキソノール色素が好ましい。

一般式 (5)

[0032]

【化6】

$$Za^{5}$$
 $+$ 
 $Ma^{12}$ 
 $Ma^{13}$ 
 $Ma^{14}$ 
 $Za^{6}$ 
 $Q_{y}$ 

[0033]

式中、 $Za^5$ 及び $Za^6$ は各々独立に酸性核を形成する原子群を表わす。 $Ma^{12} \sim Ma^{14}$ は各々独立に、置換または無置換のメチン基を表わす(以上好ましい例は $Ma^1 \sim Ma^7$ に同じ)。 $ka^3$ は 0 から 3 までの整数を表わし、好ましくは 0 から 2 の整数を表し、より好ましくは 1 から 2 の整数を表す。 $ka^3$  が 2 以上の時、 $Ma^{12}$ 、 $Ma^{13}$  は同じでも異なってもよい。

Qは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

なお、一般式 (5) にて、 $Za^5$ 、 $Za^6$ 、 $Ma^{12} \sim Ma^{14}$ を構成するいずれかの水素原子を抜く形で一般式 (1) の色素残基として連結基 $L^{11}$ , $L^{2k}$ と結合させることができる。

## [0034]

 $Za^1$ 、 $Za^2$ 及び $Za^3$ としては炭素数  $3\sim 25$ のオキサゾール核(例えば、2-3-メチル オキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3,4-ジエチルオキサゾリル、2-3 -メチルベンゾオキサゾリル、2 - 3 -エチルベンゾオキサゾリル、2 - 3 -スルホエ チルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル チオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-メチルーαーナフトオキサゾリル、2ー3ースルホプロピルーβーナフトオキサゾリル、 2-3-スルホプロピル $-\beta-$ ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル) ベンゾオキサゾリル、2-3,5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロー3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルー5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニルー3-スルホプロピルベン ゾオキサゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリ ル、2-3-ジメチル-5、6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、炭素数3~25の チアゾール核(例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3 ースルホプロピルチアゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3,4-ジメチル チアゾリル、2-3,4,4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾ リル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブ チルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチ ルベンゾチアゾリル、2-3-メチル-β-ナフトチアゾリル、2-3-スルホプロピル  $-\gamma$  - ナフトチアゾリル、 2 - 3 - (1 - ナフトキシエチル) ベンゾチアゾリル、 2 - 3 . 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾチアゾリ ル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチアゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプ ロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾチ アゾリル、2-3-ジメチル-5,6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる )、炭素数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1,3-ジエチルイミダゾリル、2 -1. 3-ジメチルイミダゾリル、<math>2-1-メチルベンゾイミダゾリル、<math>2-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 5ートリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロー1,3-ジメチルベンゾイミダゾリ ル、2-5, 6-ジクロロー1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3-ジスル ホプロピルー5ーシアノー6ークロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、炭素数1 0~30のインドレニン核(例えば、3、3-ジメチルインドレニン)、炭素数9~25 のキノリン核 (例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メ チル6-クロロキノリル、2-1,3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチル チオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-ス ルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1,8-ジエチルキノ リル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなど が挙げられる)、炭素数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレ ナゾリルなどが挙げられる)、炭素数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなど が挙げられる) などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリ ン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミ ダゾ [4, 5-キノキザリン] 核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾー

ル核、ピリミジン核を挙げることができる。これらは置換されても良く、置換基として好ましくは例えばアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、アリール基(例えば、フェニル)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル、3-ピリジル、1-ピロリル、2-チエニル)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、カルバモイル基(例えばN, Nージメチルカルバモイル)、スルホ基、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えばメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられ、好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核である。これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環としてはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

## [0035]

Za<sup>4</sup>、Za<sup>5</sup>、Za<sup>6</sup>は各々酸性核を形成するのに必要な原子群を表わし、James 編、The The ory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁に より定義される。具体的には、ピラゾールー5ーオン、ピラゾリジンー3,5ージオン、 イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオ キサゾリジンー4ーオン、2ーオキサゾリン-5ーオン、2ーチオオキサゾリン-2, 4 ージオン、イソローダニン、ローダニン、チオフェンー3ーオン、チオフェンー3ーオン -1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソイン ダゾリウム、5, 7ージオキソー6, 7ージヒドロチアゾロ〔3,2-a〕ピリミジン、3, 4 ージヒドロイソキノリンー4 ーオン、1、3 ージオキサンー4、6 ージオン(例えば、 メルドラム酸など)、バルビツール酸、2ーチオバルビツール酸、クマリンー2,4ージ オン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ [1. 5-b] キナゾロン、ピラゾロピリドン、3-ジシアノメチリデニル-3-フェニ ルプロピオニトリル、5または6員の炭素環(例えば、ヘキサン-1,3-ジオン、ペン タンー1,3-ジオン、インダンー1,3-ジオン)などの核が挙げられ、好ましくは、 ピラゾール-5-オン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、1,3-ジオキサン -4.6-ジオンである。

## [0036]

シアニン色素、メロシアニン色素およびオキソノール色素の具体例としては、F.M. Harm er著、Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊に記載のものが挙げられる。

#### [0037]

 $L^{11}$ 、 $L^{2k}$ として、各々好ましくは 2 つのアルキレン基(好ましくは、エチレン)が結合して環を形成したものである。その中でも、 5 または 6 員環(好ましくはシクロヘキシル

)を形成した場合が更に好ましい。

## [0038]

一般式 (1) においてnは0以上10以下の整数を表し、好ましくは $0 \sim 5$ の整数であり、更に好ましくは $0 \sim 3$ の整数であり、特に好ましくは $0 \sim 2$ の整数である。

## [0039]

一般式(1)において k は 0 以上かつ n 以下のすべての整数を表す。例えば、上記 n が 2 の時、 k は 0 、 1 、 2 の 3 つの整数を表し、 $Dye^{2k}$  および  $L^{2k}$  はそれぞれ独立に $Dye^{20}$  、 $Dye^{21}$ 、 $Dye^{22}$ のクロモフォアおよび  $L^{20}$ 、 $L^{21}$ 、 $L^{22}$  の連結基を表す。 n が 2 以上の整数を表す場合、複数の $Dye^{2k}$  は同一でもお互い異なっても良い。また、 n が 2 以上の整数を表す場合、複数の $L^{2k}$  は同一でもお互い異なっても良い。

## [0040]

一般式(1)においてQは電荷を中和するイオンを表し、yは電荷の中和に必要な数を表す。ある化合物が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するか否かは、その化合物の置換基に依存する。一般式(1)および(3)~(5)においてQで表されるイオンは、対する色素分子の電荷に応じて、陽イオンを表す場合と、陰イオンを表す場合があり、また、色素分子が無電荷の場合には、Qは存在しない。Qとして表されるイオンであっても構わない。また、Qとして表されるイオンであっても、有機化合物よりなるイオンであっても構わない。また、Qとして表されるイオンの電荷は1価であっても多価であっても構わない。Qとして表される陽イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンのような金属イオン、4級アンモニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオンなどのオニウムイオンが挙げられる。一方、Qとして表される陰イオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオンのようなハロゲン陰イオン、硫酸イオン、リン酸オオン、フッ化物イオンのような有機多価陰イオン、四フッ化ホウ酸イオン、六フッ化リン酸イオンが挙げられる。

#### [0041]

Qで表される陽イオンとして好ましくは、オニウムイオンであり、更に好ましくは4級アンモニウムイオンである。4級アンモニウムイオンの中でも特に好ましくは、特開2000-52658号公報の一般式(I-4)で表される4,4'-ビピリジニウム陽イオンおよび特開2002-59652号公報に開示されている4.4'-ビピリジニウム陽イオンである。

#### [0042]

Qで表される陰イオンとして好ましくは、四フッ化ホウ酸イオン、六フッ化リン酸イオンおよび有機多価陰イオンであり、更に好ましくは、ナフタレンジスルホン酸誘導体のような2または3価の有機陰イオンである。2または3価有機陰イオンの中でも特に好ましくは、特開平10-226170号公報に開示されたナフタレンジスルホン酸陰イオンである。

#### $[0\ 0\ 4\ 3\ ]$

一般式(1)で表される色素の中でも、下記一般式(6)で表される構造の色素を含有 した光情報記録媒体が好ましい。

## 一般式(6)

## [0044]

## 【化7】

- 2 Q

## [0045]

式中、 $Za^{21}$ 、 $Za^{22}$ 、 $Za^{23}$ 、 $Za^{24}$ は、各々独立に、酸性核を形成する原子群であり、 $Za^{21}$ 、 $Za^{22}$ 、 $Za^{23}$ 、 $Za^{24}$ は、前述の一般式(5)の $Za^5$ 、 $Za^6$ で説明した酸性核が具体例として挙げられる。また、好ましい例も前述の $Za^5$ 、 $Za^6$ と同様である。

 $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{23}$ 、 $Ma^{24}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、各々独立に、置換または無置換のメチン基であり、 $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{23}$ 、 $Ma^{24}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は前述の一般式(3)の $Ma^{1}$   $\sim$   $Ma^{7}$  で説明したものと同義である。

 $L^{11}$ は、2つの結合とともに $\pi$  共役系を形成しない2価の連結基であり、前述の一般式 (1) の $L^{11}$ 、 $L^{2k}$ で説明したものを具体例として挙げることができる。好ましい例も同様である。 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ は、各々独立に、0から3までの整数を表わし、好ましくは0から2の整数を表し、より好ましくは1、または、2の整数を表す。

 $Ka^{21}$ 、 $Ka^{22}$ が2または3であるとき、複数存在する $Ma^{21}$ 、 $Ma^{22}$ 、 $Ma^{25}$ 、 $Ma^{26}$ は、同じでも異なっていても良い。

Qは、電荷を中和する一価の陽イオンを表す。あるいは、2Qで、2価の陽イオンを表す。Qは、一般式(1)のQが陽イオンである場合に説明したものを具体例として挙げることができる。好ましい例も同様である。

## [0046]

更に、一般式(1)で表される色素が一般式(2)で表される構造の色素である光情報 記録媒体が最も好ましい。

一般式(2)の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロ環基のいずれかを表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表される置換または無置換のアルキル基としては、炭素数が $1\sim20$ のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、iーブチル、tーブチル、i-アミル、シクロプロピル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネチル)が挙げられる。また、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  、 $R^{14}$ が各々アルキル基を表す場合には、それらが互いに連結して炭素環(例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなど)または複素環(例えばピペリジル、クロマニル、モルホリルなど)を形成していてもよい。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  、 $R^{13}$  、 $R^{14}$ で表されるアルキル基として好ましくは、炭素数  $1\sim8$  の、鎖状アルキル基または環状アルキル基であり、最も好ましくは炭素数  $1\sim5$  の鎖状(直鎖状または分岐鎖状)アルキル基、 $R^{11}$ と $R^{12}$ および $R^{13}$ と $R^{14}$ がそれぞれ結合して環をなした炭素数  $1\sim8$  の環状アルキル基(好ましくはシクロヘキシル環)、炭素数  $1\sim20$  の置換アルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)である。

## [0047]

一般式(2)の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表される置換または無置換のアリール基としては、炭素数  $6\sim 2$ 0のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)が挙げられる。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表されるアリール基として好ましくは、炭素数  $6\sim 1$ 0のアリール基である

#### $[0\ 0\ 4\ 8]$

一般式(2)の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表される置換または無置換のヘテロ環基は炭素原子、窒素原子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される  $5\sim 6$  員環の飽和又は不飽和のヘテロ環基であり、例えばピリジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、ピペリジル基、トリアジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基などが挙げられる。またこれらがベンゾ縮環したもの(例えばキノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾキサゾリル基など)でもよい。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表される置換または無置換のヘテロ環基として好ましくは、炭素数  $6\sim 1$ 0の置換または無置換のヘテロ環基である。

## [0049]

一般式 (2) の $\mathbb{R}^{11}$ 、 $\mathbb{R}^{12}$ 、 $\mathbb{R}^{13}$ 、 $\mathbb{R}^{14}$ で表される置換または無置換のアルキル基、置換ま

たは無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロ環基の置換基としては後述の 置換基群Sが挙げられる。

## [0050]

Sで示される置換基としては、炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル、エチル 、プロピル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル)、炭素数7~20のアラル キル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えば、メト キシ、エトキシ)、炭素数6~20のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)、炭素 数6~20のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフトキシ)、ヘテロ環基(例え ば、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベン ゾオキサゾリル、2ーピロリジノンー1ーイル、2ーピペリドンー1ーイル、2, 4ージ オキシイミダゾリジン-3-イル、2.4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル、スクシ ンイミド、フタルイミド、マレイミド)、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、 沃素)、カルボキシル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシ カルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ基、炭素数2~10のアシル基(例えば、ア セチル、ピバロイル)、炭素数1~10のカルバモイル (例えば、カルバモイル、メチル カルバモイル、モルホリノカルバモイル)、アミノ基、炭素数1~20の置換アミノ基( 例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス (メチルスルホニルエチル) アミノ、N -エチル-N'-スルホエチルアミノ)、スルホ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、炭素数 1~10のアルキルスルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ)、炭素数1 ~10のカルバモイルアミノ基(例えば、カルバモイルアミノ、メチルカルバモイルアミ ノ)、炭素数1~10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル) 、炭素数1~10のスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル)、および炭素数0~ 10のスルファモイル基(例えば、スルファモイル、メタンスルファモイル)が含まれる 。カルボキシル基およびスルホ基の場合にはそれらは塩の状態であってもよい。

#### [0051]

一般式(2)の $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、置換または無置換のアルキル 基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置 換のアリールオキシ基、置換または無置換のヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基 、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、シアノ基、置換または無置換のアシル基 、置換または無置換のカルバモイル基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、ヒドロキシ ル基、ニトロ基、置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換または無置換の カルバモイルアミノ基、置換または無置換のアルキルスルホニル基、置換または無置換の アリールスルホニル基、置換または無置換のスルフィニル基および置換または無置換のス ルファモイル基のいずれかを表す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{3}$ として好ましくは、水素原子、置換また は無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換または無置換の炭素数2~20のヘテロ環 基、置換または無置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換または無置換の炭素数6~ 20のアリール基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは、水素原子、置換または無置換 の炭素数1~10のアルキル基、置換または無置換の炭素数1~10のアルコキシ基、置 換または無置換の炭素数2~10ヘテロ環基、ハロゲン原子が好ましく、最も好ましくは 水素原子、無置換の炭素数1~5のアルキル基、無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、 置換または無置換の炭素数2~6のヘテロ環基およびハロゲン原子のいずれかである。R<sup>2</sup> ¹、R²²、R³は更に置換基を有しても良く、置換基としては前述の置換基群Sが挙げられる

mが0であり、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ が両方とも水素原子であることが好ましい。また、mが1であり、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^3$  がいずれも水素原子であることが好ましい。

#### [0052]

一般式 (2) のmは0以上の整数を表し、好ましくは $0\sim5$  (0以上5以下) の整数であり、更に好ましくは $0\sim3$  の整数であり、特に好ましくは $0\sim2$  の整数である。

#### [0053]

一般式(2)において、上記mが2以上の場合、複数のR³は同じでも異なってもよく、

それぞれ独立に水素原子又は前記の置換基を表す。

## $[0\ 0\ 5\ 4\ ]$

一般式 (2) において $Z^{X+}$ は陽イオンを表し、xは1以上の整数を表す。

 $Z^{X+}$ で表される陽イオンとしては、一般式(1)のQに示した陽イオンを挙げることができる。 $Z^{X+}$ で表される陽イオンとして好ましくは、第4級アンモニウムイオンであり、更に好ましくは、特開2000-52658号公報の一般式(I-4)で表される4,4'-ビピリジニウム陽イオンおよび特2002-59652号公報に開示されている4,4'-ビピリジニウム陽イオンである。一般式(2)においてxは1または2が好ましい。

## [0055]

本発明の一般式(2)で表される色素は、本発明者らによって初めて合成された新規な 化合物である。

## [0056]

以下に、本発明の一般式 (1)、または一般式 (2) および (6) で表される化合物の 好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## [0057]

【化8】

[0058]

【化9】

(5) 
$$H_3C$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_$ 

[0059]

【化10】

[0060]

【化11】

(16)
$$H_{3}C \bigcirc CH_{3} \bigcirc CH_{3} \bigcirc CH_{3}$$

$$C_{3}H_{7}^{"} \bigcirc CH_{3} \bigcirc CH_{3}$$

$$HO \bigcirc N \bigcirc OH$$

[0061]

【化12】

(17)
$$H_3C$$

$$C_2H_5$$

$$H_2C$$

$$C_2H_5$$

$$H_2C$$

$$C_2H_5$$

$$H_2C$$

$$C_2H_5$$

$$H_3C$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$C_4H_2$$

$$C_4H_5$$

$$C_5$$

$$C_7$$

[0062]

【化13】

$$\begin{array}{c} CH_{3} & CH_{2} \\ C_{2}H_{5} & CH_{2} \\ C_{4}H_{9} & C_{4}H_{9} \\ C_{4}H_{9} & C_{4}H_{9} \\ C_{4}H_{9} & C_{4}H_{9} \\ C_{4}H_{9} & C_{4}H_{9} \\ \end{array}$$

[0063]

【化14】

(22)

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $H_2C$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_3$ 
 $CH_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(23)
$$\begin{array}{c}
 & \downarrow \\
 &$$

[0064]

【化15】

(24)
$$CH_{3} \bigoplus CH_{2} \bigoplus CH_{3} \bigoplus CH_{3} \bigoplus CH_{4}H_{9} \bigoplus CH_{3} \bigoplus CH_{2} \bigoplus CH_{3} \bigoplus CH_{4}H_{9} \bigoplus CH$$

$$\begin{array}{c} \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{H}_{2}\text{C} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \end{array}$$

[0065]

【化16】

$$\begin{array}{c} H_{2} \\ H_{3}C \\ H_{2} \\ \end{array}$$

[0066]

【化17】

(29)

$$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

(30)

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

[0067]

# 【0068】

[0069]

【化20】

(34)

$$\begin{array}{c} H_3C \\ CH_2 \\ CH_3 \\ H_2C \\ O \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_5 \\ C_2H_5 \end{array}$$

(35)

$$H_3C$$
 $CH_2$ 
 $H_2C$ 
 $CH_3$ 
 $NaO$ 
 $CH_3$ 
 $NaO$ 
 $CH_3$ 

(36)

(37)

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

## [0070]

一般的なオキソノール色素部は、該当する活性メチレン化合物とメチン源(メチン染料にメチン基を導入するために用いられる化合物)との縮合反応によって合成することができる。この種の化合物についての詳細は、特公昭39-22069号、同43-3504号、同52-38056号、同54-38129号、同55-10059号、同58-3544号、特開昭49-99620号、同52-92716号、同59-16834号、同63-316853号、同64-40827号各公報、ならびに英国特許第1133986号、米国特許第3247127号、同4042397号、同4181225号、同5213956号、同5260179号各明細書を参照することができる。

一般式 (3) ~ (5) で表される色素は国際公開第02/080161号、特開63-20995号、特開平2-62279号等の特許文献に記載のものが用いられうる。

## [0071]

本発明の一般式(2)で表される色素化合物の合成は以下のスキームに従って行うことができる。

【0072】 【化21】

【0073】 【化22】

## 【化23】

$$\begin{array}{c} R^{a} \\ R^{b} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HOOC \\ (CH_{3}CO)_{2}O, H_{2}SO_{4} \\ R^{b} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{a} \\ R^{b} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{b} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{c} \\ R^{b} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{c} \\ R^{c} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{c} \\ R^{c} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{c} \\ R^{c} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{c} \\ R^{c} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}$$

## [0075]

なお、色素部3-IIよりも更に多くのクロモフォアを有する色素部を得る場合には、スキーム中、化合物3-Iと化合物1-Iとの反応において、化合物1-Iの替わりに上記スキーム(2)の連結部2-Iを用いる。

## 【0076】 【化24】

#### [0077]

本発明に係わる上記一般式(2)で示される色素化合物は、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を併用してもよい。また本発明に係わる色素化合物とこれ以外の色素化合物とを併用してもよい。

## [0078]

本発明の情報記録媒体は、前記一般式(2)で示される色素化合物を記録層として有するものであれば特に制限はないが、本発明の光情報記録媒体をCD-Rに適用する場合には、トラックピッチ  $1.4\sim1.8\,\mu$  mのプレグルーブが形成された厚さ  $1.2\pm0.2$  m mの透明な円盤状基板上に、前記一般式(2)で示される色素化合物を含む記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、DVD-Rに適用する場合には以下の二つの態様であることが好ましい。



(1) トラックピッチ  $0.6 \sim 0.9 \mu m$ のプレグルーブが形成された厚さ $0.6 \pm 0.1 m$  mの透明な円盤状基板上に、前記一般式(1)で示される色素化合物を含む記録層および光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれ記録層が内側となるように接合され、厚さ  $1.2 \pm 0.2 m$  mとなるに構成された光情報記録媒体。

#### [0800]

(2)トラックピッチ $0.6\sim0.9\mu$ mのプレグルーブが形成された厚さ $0.6\pm0.1$ mmの透明な円盤状基板上に、前記一般式(1)で示される色素化合物を含む記録層および光反射層が設けられてなる積層体と、該積層体の円盤状基板と同じ形状の透明な円盤状保護基板とを、記録層が内側となるように接合され、厚さ $1.2\pm0.2$ mmとなるよに構成された光情報記録媒体。なお、上記DVD-R型光情報記録媒体においては、光反射層の上には更に保護層を設けた構成とすることもできる。

## [0081]

本発明の情報記録媒体は、例えば、以下に述べるような方法により製造することができる。基板 (保護基板も含む) は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス;ポリカーボネート;ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂;ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂;エポキシ樹脂;アモルファスポリオレフィンおよびポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

#### [0082]

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の変質防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、Nーメチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質;およびシランカップリング剤などの表面改質剤をあげることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。

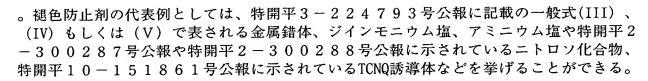
#### [0083]

また、基板(または下塗層)上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表す凹凸(プレグルーブ)が形成されている。このプレグルーブは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に前記のトラックピッチで形成されることが好ましい。また、プレグルーブの形成を、プレグルーブ層を設けることにより行ってもよい。プレグルーブ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうち少なくとも一種のモノマー(またはオリゴマー)と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグルーブ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型(スタンパー)上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより造布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。

#### [0084]

基板上(又は下途層)のプレグルーブが形成されているその表面上には、請求項1の色素、好ましくは本発明に係る前記一般式(1)で示される色素化合物を含む記録層が設けられる。

記録層には、更に耐光性を向上させるための種々の褪色防止剤を含有することができる



【0085】 記録層の形成は、本発明に係る色素、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。色素記録層形成用の塗布液の溶剤としては、酢酸プチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル;メチルエチルケトン、シロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素;ジメチルホルムアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのアミドなどのエーテル、エチルンなどの炭化水素;テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなアセトンアルコールなどのアルコール;2,2,3,3ーテトラフロプリノールなどでフッ素系溶剤;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレンングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテルなどを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせて用いることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

## [0086]

結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質;およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂;ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂;ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素に対して一般に $0.01\sim50$ 倍量(質量比)の範囲にあり、好ましくは $0.1\sim5$ 倍量(質量比)の範囲にある。このようにして調製される塗布液の色素濃度は一般に $0.01\sim10$ 質量%の範囲にあり、好ましくは $0.1\sim5$  質量%の範囲にある。

#### [0087]

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20~500nmの範囲にあり、好ましくは50~300nmの範囲にある。

#### [0088]

上記記録層の上に、情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼であり、特に好ましいものはAgである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には10~300nmの範囲にあり、好ましくは50~200nmの範囲である。

## [0089]

反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられ ていてもよい。この保護層は、基盤の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を 高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、SiO、S i O2 、MgF2 、SnO2 、Si3 N4 などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂 、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、たとえばプラスチック の押出加工で得られたフィルムを接着層を反射層上及び/または基板上にラミネートする ことにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法に より設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらの適当な 溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形 成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解し て塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって も形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸 収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1~1 0 0 μmの範囲にある。以上の工程により、基板上に記録層、及び反射層、そして所望に より保護層を設けた積層体を作製することができる。上記のようにして二枚の積層体を作 製し、これらを、各々の記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることにより、二 つの記録層を持つDVD-R型の情報記録媒体を製造することができる。また得られた積 層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるよ うに接着剤で貼り合わせることにより、片側のみに記録層を持つDVD-R型の情報記録 媒体を製造することができる。

#### [0090]

本発明の情報記録方法は、上記情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず、情報記録媒体を定線速度または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用のレーザー光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成(空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される)するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されると考えられる。記録光としては、CD-R型として $770\sim790$ nm、DVD-R型として600nm $\sim700$ nm(好ましくは $620\sim680$ nm、更に好ましくは、 $630\sim660$ nm)の範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。上記のように記録された情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

[実施例]

## 【実施例1】

[0091]

化合物 (3) の合成

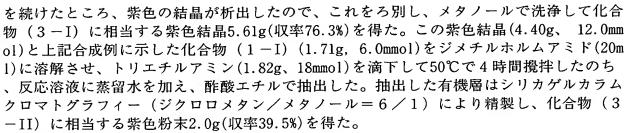
本発明の化合物の合成は、上記スキームに従って行った。

[連結部(化合物(1-I))の合成]

1,4-シクロヘキサジオン(22.43g, 0.2mol)とマロン酸(41.62g, 0.4mol)を無水酢酸(85ml)に溶解させ、濃硫酸(7.0ml, 0.12mol)を加えて氷浴中で攪拌した。反応が進行するに伴い薄茶色の結晶が析出したのでこれをろ別し、氷冷した蒸留水で洗浄後乾燥して化合物1-Iの薄茶色結晶8.8g(収率15.5%)を得た。

[色素部(化合物(3-II))の合成]

無水酢酸(10m1)にマロン酸(5.2g, 0.05mo1)と濃硫酸(0.5m1)を加え、室温で攪拌しながら原料化合物を完全に溶解させた後、氷浴中で冷却しながら4-エチルシクロヘキサノン(6.31g, 0.05mo1)をゆっくりと滴下した。氷浴中で攪拌を続けたところ、反応の進行に伴って無色の結晶が析出したため、これをろ別し、蒸留水で洗浄後乾燥して、メルドラム酸誘導体の無色結晶9.0g(収率85.1%)を得た。得られたメルドラム酸誘導体(4.25g, 0.02mo1)とN,N'-1,3-ペンタジエン-1-イル-5-イリデンジアニリン塩酸塩(5.70g, 0.02mo1)をメタノール(50m1)に溶解させ、トリエチルアミン(3.04g, 0.03mo1)を加えて室温で攪拌



## [色素化合物の合成]

上記で合成した紫色粉末(1.24g、1.48mmol)を、これを溶解させる最少量のジメチルホルムアミドに溶解させ、対陽イオンに用いる化合物Cを添加して室温で攪拌した。攪拌を続けたところ、金色粉末が析出したためこれをろ過し、化合物(3)の金色粉末0.95g(収率48.3%)を得た。

## [0092]

## 【化25】

## [0093]

得られた金色粉末は1H NMRにより構造を確認した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.84(t, 6H), 1.20(m, 10H), 1.62(m, 8H),  $1.96\sim2.14(m, 12H)$ , 7.11(m, 4H), 7.24(d, 2H),  $7.34\sim7.77(m, 18H)$ , 7.90(d, 2H), 9.00(d, 4H), 9.65(d, 4H), 10.71(s, 2H)

## 【実施例2】

## [0094]

化合物(1)、(13)および(14)の合成

実施例 1 に示した化合物(3)の合成法において、4-x+vンクロヘキサノンを用いる替わりにシクロヘキサノンを用いて合成を行い、スキーム(3)のシルカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製により、化合物(1)の色素アニオンに相当する化合物と化合物(13)または化合物(14)の色素アニオンに相当する化合物を分離した。得られた各色素アニオンに相当する化合物はスキーム(4)に従って対塩化を行い、化合物(1)、化合物(13)および化合物(14)を合成した。

化合物 (1) の1H NMR(DMSO - d6):1.40(s,4H),1.54(s,8H),1.83(s,8H),1.98(s,8H),7.



 $09 \sim 7.79 \,(\text{m}, 24\text{H}), 7.92 \,(\text{s}, 2\text{H}), 9.00 \,(\text{s}, 4\text{H}), 9.69 \,(\text{s}, 4\text{H})$ 

化合物 (13) の1H NMR(DMSO-d6):1.41(s,4H),1.53(s,8H),1.82(s,8H),1.98(s,24H),7.13(t,8H),7.27(d,4H),7.38~7.79(m,40H),7.91(s,4H),9.01(d,8H),9.67(d,8H),10.74(s,4H)

## 【実施例3】

## [0095]

化合物(2)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに4-メチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(2)を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.91(d, 6H), 1.20(q, 4H), 1.47(s, 2H), 1.65(m, 8H), 2.01(m, 12H), 7.10(q, 4H), 7.28(d, 2H),  $7.39 \sim 7.86(m, 18H)$ , 7.89(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.67(d, 4H), 10.71(s, 2H)

## 【実施例4】

## [0096]

化合物(4)の合成

実施例1に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりにメントンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物 (4) を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.81(t, 12H), 0.90(d, 8H), 1.21(t, 2H), 1.41(s, 4H), 1.61(t, 4H), 1.72(d, 2H), 1.97(s, 8H), 2.18(d, 4H), 7.12(q, 4H), 7.24(d, 2H),  $7.38 \sim 7.78(m, 18H)$ , 7.90(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.68(d, 4H), 10.71(s, 2H)

#### 【実施例5】

## [0097]

化合物(5)の合成

実施例1に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物 (5) を合成した。

1H NMR (DMSO - d6): 0.89(t, 12H), 0.97(s, 6H), 1.19(t, 2H), 1.40(m, 4H),  $1.89 \sim 1.98(m, 16H)$ , 7.11(m, 4H), 7.26(d, 2H), 7.40(d, 2H), 7.49(m, 6H), 7.60(t, 4H), 7.70(m, 6H), 7.90(s, 2H), 9.00(s, 4H), 9.67(s, 4H), 10.72(s, 2H)

#### 【実施例6】

## [0098]

化合物(6)の合成

実施例1に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりにメチルエチルケトンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物 (6) を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.95(t, 6H), 1.53(s, 6H), 1.81(t, 4H), 1.99(s, 8H), 7.11(q, 4H), 7.26(d, 2H),  $7.39 \sim 7.77(m, 18H)$ , 7.89(s, 2H), 9.00(d, 4H), 9.67(d, 4H), 10.69(s, 2H)

## 【実施例7】

#### [0099]

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに3,3-ジメチル-2-ブタノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(7)を合成した。

1H NMR(DMSO-d6): 1.10(s, 18H), 1.51(s, 6H), 1.98(s, 8H), 7.14(q, 4H), 7.28(d, 2H), 7.38~7.78(m, 18H), 7.90(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.79(d, 4H), 10.71(s, 2H) 【実施例8】

#### [0100]

化合物(8)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用い

る替わりに2 - メチル - 3 - ペンタノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物 (8) を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.90 (m, 18H), 1.83 (q, 4H), 2.00 (s, 8H), 2.15 (m, 2H), 7.11 (q, 4H), 7.26 (d, 2H),  $7.38 \sim 7.75$  (m, 18H), 7.90 (s, 2H), 9.01 (d, 4H), 9.68 (d, 4H), 10.70 (s, 2H)

## 【実施例9】

## [0101]

化合物(9)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりにジエチルケトンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(9)を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.85(t, 12H), 1.84(q, 8H), 2.00(s, 8H), 7.11(q, 4H), 7.26(d, 2H),  $7.32 \sim 7.78(m, 18H)$ , 7.89(s, 2H), 9.00(d, 2H), 9.66(d, 2H), 10.70(s, 2H)

#### 【実施例10】

## [0102]

化合物(10)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに2-ペンタノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(10)を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.90(t,6H), 1.39(m, 4H), 1.45(s, 6H), 1.77(m, 4H), 1.98(s, 8H), 7.10(q, 4H), 7.27(d, 2H),  $7.40 \sim 7.80(m, 18H)$ , 7.91(s, 2H), 9.05(d, 4H), 9.65(d, 4H), 10.72(s, 2H)

#### 【実施例11】

## [0103]

化合物(11)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに3-メチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(11)を合成した。

1H NMR(DMSO - d6): 0.98(m,8H), 1.28(t, 2H),  $1.50\sim1.65(m, 10H)$ ,  $1.96\sim2.0~8(m, 12H)$ , 7.11(m, 4H), 7.25(d, 2H),  $7.38\sim7.73(m, 18H)$ , 7.90(s, 2H), 9.00(s, 4H), 9.66(s, 4H), 10.70(s, 2H)

## 【実施例12】

## [0104]

化合物(12)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりにシクロヘキサノンを、N,N'-1,3-ペンタジエン-1-イル-5-イリデンジアニリン塩酸塩を用いる替わりに、3-メチル-N,N'-1,5-ヘプタジエン-1-イル-7-イリデンジアニリン塩酸塩用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(12)を合成した

1H NMR(DMSO - d6): 1.41(s, 4H), 1.58(s, 8H), 1.82(s, 8H), 1.99(s, 8H), 2.17(s, 6H),  $7.24 \sim 7.48(m, 12H)$ ,  $7.69 \sim 7.99(m, 12H)$ , 9.00(s, 4H), 9.68(s, 4H), 10.71(s, 2H)

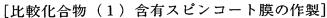
## 【実施例13】

#### [0105]

光学定数の評価

本発明の色素化合物の光学特性(複素屈折率の実部 n と虚部 k )は、反射型分光エリプソメトリー法によりその値を評価した。分光エリプソメトリーに用いた光学特性評価用の試料にはガラス基板上に製膜したスピンコート膜を用いた。このスピンコート膜は、溶液濃度が25mMとなるように各化合物を2,2,3,3,-テトラフルオロプロパノールに溶解させ、この溶液を回転するガラス基板上にキャストすることで作製した。

#### [0106]



比較例として、1倍速記録において良好な記録特性を有する下記構造の比較化合物(1)を用い、スピンコート膜を作製した。なお、比較化合物(1)は特開2002-249674号公報中のI-94に相当する。

比較化合物(1)

[0107]

【化26】

## [0108]

本発明における例示化合物 (1)、(3) ~ (14) のスピンコート膜の光学特性を評価し、得られた結果から660nmに於ける n および k の値を以下の表 1 に示した。

## [0109]

## 【表1】

化合物	n	k
化合物(1)	2.24	0.055
化合物(3)	2.23	0.054
化合物(4)	2.20	0.040
化合物(5)	2.20	0.038
化合物(6)	2.27	0.040
化合物(7)	2.22	0.041
化合物(8)	2.24	0.040
化合物(9)	2.25	0.047
化合物(10)	2.26	0.051
化合物(11)	2.21	0.035
化合物(12)	2.21	0.051
化合物(13)	2.40	0.056
化合物(14)	2.30	0.050
比較化合物(1)	2.08	0.051

## [0110]

次に光情報記録媒体としての実施例を示す。

#### 【実施例14】

## [0111]

#### 「光記録媒体の作成】

射出成形にて、ポリカーボネート樹脂を、スパイラル状のグルーブ(深さ $130\,\mathrm{nm}$ 、幅 $310\,\mathrm{nm}$ , トラックピッチ $0.74\,\mu\mathrm{m}$ )を有する厚さ $0.6\,\mathrm{mm}$ 、直径 $120\,\mathrm{mm}$ の基板に成形した。

本発明の色素化合物(6) 1. 25 g を 2, 2, 3, 3 ーテトラフルオロプロパノール 100 mlに溶解した塗布液を調製し、この塗布液を、スピンコート法により上記基板のグルーブが形成面上に塗布し、色素層を形成した。

次に、それぞれの色素塗布面上に銀をスパッタして膜厚約150 nmの反射層を形成した後、紫外線硬化樹脂(ダイキュアクリアSD640 大日本インキ化学工業製)を接着剤として用いて0.6 mm厚のダミー基板と貼り合わせてディスクを作成した。



色素化合物 (6) の代わりに前述の比較化合物 (1) を用いた以外は、実施例 14と全く同様な方法でディスクを作成した。

#### (比較例2)

色素化合物(6)の代わりに前述の比較化合物(1)と下記比較化合物(2)とを6:4の比率で混合して用いた以外は、実施例14と全く同様な方法でディスクを作成した。なお、比較化合物(2)は特開2002-249674号公報中のI-96に相当する。「光記録媒体の評価」

DDU1000およびマルチシグナルジェネレータ(パルステック社製。レーザー波長 = 660 n m、開口率=0.60)を用いて、転送レート1倍速(11.08Mbps)、8倍速(88.64M)、10倍速(110.8Mbps)で8-16変調信号を記録した。

使用した記録ストラテジは、表2に示した。1倍速記録、10倍速記録は1種類、8倍速記録はパルス幅の大きく異なる2種類で記録を行った。

記録パワーは、それぞれの媒体で、ジッターが最も小さくなる記録パワーに設定した。 その後、記録レーザー波長と同波長のレーザーを用いて再生し、ジッタを測定した。結果 を表3に示す。

実施例は比較例より 1 倍速、 8 倍速、 1 0 倍速ともにジッタが低く、反射率も高い。また、 8 X記録特性では、パルス幅の大きく異なる記録ストラテジで、いずれも実施例の方が良好なジッタが得られた。更に、 1 2 倍速及び 1 6 倍速相当で、 3 T及び 1 4 Tの単一周波信号を記録したところ、 1 倍速~ 1 0 倍速と同等の 0 C 1 N比、変調度、ジッタが得られた。これは、少なくとも 1 0~ 1 6 倍速相当、もしくはこれ以上の記録速度でも、

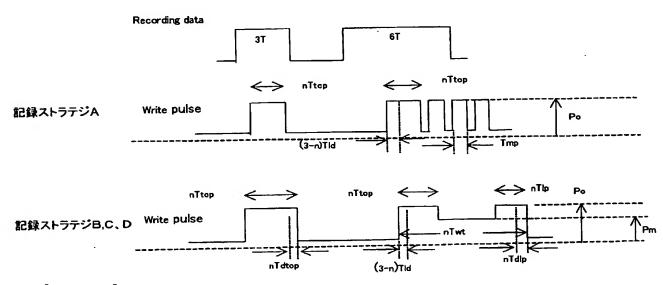
(表2) 記録ストラテジ

良好な特性が得られることを示している。

[0112]

【表2】

記録速度	1X	8X	8X	10X
記録ストラテジ	· A	В	С	D
3Ttop	1.55	2.55	1.85	2.75
4Ttop	1.50	2.92	2.12	3.20
nTtop	1.55	1.70	1.30	1.90
Tmp	0.65	_	_	_
nTwt	_	0.50	-0.30	0.55
nTlp	_	1.40	0.60	1.40
3-nTld	-	-0.03	-0.05	-0.03
3Tdtop	_	<b>−</b> 0.15	-0.05	-0.15
4Tdtop	_	0.20	0.35	0.20
nTdtop	_	0.00	0.00	0.00
5Ttop2	_	-0.15	-0.05	-0.20
5Tlp2	_	-0.10	-0.15	-0.20
5Tdlp2		0.00	0.00	0.00
P0/Pm	_	1.48	1.58	1.36



【0113】 (表3)記録特性評価結果 【0114】

## 【表3】

起施例 1	4 .			比較例1				比較例2			
	:	8X	1 <b>0</b> X	1X	8X	8X	10X	JX.	8X	8X.	10X
		С	D	Α_	В	С	D	Α	В	С	D
		36.3	335	12	29.0	39.0	34.0	7.9	25.5	29,5	29.2
			50.9	50	49.1	49.0	48.6	44.5	46.5	44.8	44.4
				1		12.0	15.0	8	13.9	6.8	9.0
				1		0.76	0.77	0.50	0.73	0.78	0.77
							湖定不可	94	測定不可	90	120
				1				T		28	26
	x施例 1 1X A 11 53.2 6.1 0.54 80	A Β 11 28.5 53.2 51.8 6.1 6.2 0.54 0.71 80 18	1X 8X 8X A B C 11 28.5 36.3 53.2 51.8 52.0 6.1 6.2 6.0 0.54 0.71 0.77 80 18 11	1X         8X         8X         10X           A         B         C         D           11         28.5         36.3         33.5           53.2         51.8         52.0         50.9           6.1         6.2         6.0         7.2           0.54         0.71         0.77         0.76           80         18         11         15	1X         8X         9X         10X         1X           A         B         C         D         A           11         28.5         36.3         33.5         12           53.2         51.8         52.0         50.9         50           6.1         6.2         6.0         7.2         9.0           0.54         0.71         0.77         0.76         0.50           80         18         11         15         94	1X         8X         8X         10X         1X         8X           A         B         C         D         A         B           11         28.5         36.3         33.5         12         29.0           53.2         51.8         52.0         50.9         50         49.1           6.1         6.2         6.0         7.2         9.0         13.2           0.54         0.71         0.77         0.76         0.50         0.72           80         18         11         15         94         40	1X     8X     9X     1QX     1X     8X     8X       A     B     C     O     A     B     C       11     28.5     36.3     33.5     12     29.0     39.0       532     51.8     52.0     50.9     50     49.1     49.0       6.1     6.2     6.0     72     9.0     13.2     12.0       0.54     0.71     0.77     0.76     0.50     0.72     0.76       80     18     11     15     94     40     測束不可	1X     8X     8X     10X     1X     8X     8X     10X       A     B     C     D     A     B     C     D       11     28.5     36.3     33.5     12     29.0     39.0     34.0       53.2     51.8     52.0     50.9     50     49.1     49.0     48.6       6.1     6.2     6.0     72     9.0     13.2     12.0     15.0       0.54     0.71     0.77     0.76     0.50     0.72     0.76     0.77       80     18     11     15     94     40     測束不可測定不可	1X     8X     8X     10X     1X     8X     8X     10X     1X       A     B     C     D     A     B     C     D     A       11     28.5     36.3     33.5     12     29.0     39.0     34.0     7.9       532     51.8     52.0     50.9     50     49.1     49.0     48.6     44.5       6.1     6.2     6.0     7.2     9.0     13.2     12.0     15.0     8       0.54     0.71     0.77     0.76     0.50     0.72     0.76     0.77     0.50       80     18     11     15     94     40     測束不可測定不可     94	1X     8X     8X     10X     1X     8X     8X     10X     1X     8X       A     B     C     D     A     B     C     D     A     B       11     28.5     36.3     33.5     12     29.0     39.0     34.0     7.9     25.5       532     51.8     52.0     50.9     50     49.1     49.0     48.6     44.5     46.5       6.1     6.2     6.0     7.2     9.0     13.2     12.0     15.0     8     13.9       0.54     0.71     0.77     0.76     0.50     0.72     0.76     0.77     0.50     0.73       80     18     11     15     94     40     測定不可     3度不可     48     18	1X     8X     8X     10X     1X     8X     8X     10X     1X     8X     8X       A     B     C     D     A     B     C     D     A     B     C       11     28.5     36.3     33.5     12     29.0     39.0     34.0     7.9     25.5     29.5       532     51.8     52.0     50.9     50     49.1     49.0     48.6     44.5     46.5     44.8       6.1     6.2     6.0     7.2     9.0     13.2     12.0     15.0     8     13.9     6.8       0.54     0.71     0.77     0.76     0.50     0.72     0.76     0.77     0.50     0.73     0.78       80     18     11     15     94     40     測象不可 測定不可 94     測定不可 90

【0115】 比較化合物(2)

【0116】 【化27】

## 【実施例15】

## [0117]

色素化合物(6)の代わりに下記表4に記載の色素化合物7,8,9、10、15、16、17、19、21、22、比較化合物1、比較化合物1及び2の混合物を用いた以外は、実施例14と全く同様な方法でディスク試料202~213を作成した。実施例14と全く同様に記録再生性能を評価した。結果を表4に示した。本発明の色素は、比較化合物と比較して、反射率が高く、ジッターが低い、十分な変調度が得られることがわかる。

【0118】 【表4】

試料番号	色素番号	反射率(%)	ジッター	14T変調度	備考
201	化合物 6	50.9	7.2	0.76	本発明
201	100.00				(実施例14)
202	化合物 7	52.0	8.2	0.78	本発明
203	化合物8	51.2	8.1	0.77	本発明
204	化合物 9	52.2	7.9	0.77	本発明
205	化合物10	52.4	8.1	0.78	本発明
206	化合物 1 5	53.1	7.8	0.77	本発明
207	化合物16	52.1	7.9	0.76	本発明
208	化合物17	53.9	8.4	0.75	本発明
209	化合物 1 9	52.8	7.6	0.76	本発明
210	化合物21	52.1	6.8	0.78	本発明
211	化合物22	51.6	8.1	0.78	本発明
212	比較化合物 1	48.6	15.0	0.77	比較例
213	比較化合物	44.4	9.0	0.77	比較例
	1, 2				<u> </u>



【要約】

【課題】1~2倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、4倍速以上の高速記録においても高い反射率と高い変調度を実現する、複素屈折率の実部nが大きく、虚部kが同程度もしくは小さな光情報記録媒体用色素を提供する。

【解決手段】分子内に2個以上のクロモフォアを有し、それらのクロモフォアが共役結合 を介さずに結合してなる色素を含有する光情報記録媒体。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-386222

受付番号 50301893021

書類名 特許願

担当官 第八担当上席 0097

作成日 平成15年11月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100105647

【住所又は居所】 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビ

ル28階栄光特許事務所

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビ

ル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビ

ル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビ

ル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビ

ル28階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

## 特願2003-386222

## 出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月14日

変更理田」 住 所 新規登録

住 所 氏 名 神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社